

⑤

Int. Cl. 2:

B 22 F 9/00

①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 01 918 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 28 01 918

⑫

Aktenzeichen:

P 28 01 918.3

⑬

Anmeldetag:

17. 1. 78

⑭

Offenlegungstag:

19. 7. 79

⑮

Unionspriorität:

⑲

⑳

㉑

①⑤

Bezeichnung:

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung dichter, kugelliger Teilchen aus Metallen und Metallegierungen

①⑦

Anmelder:

**Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V.,
3400 Göttingen**

①⑧

Erfinder:

**Claussen, Nils, Dr., 7250 Leonberg; Jahn, Jürgen, 7066 Stetten;
Petzow, Günter, Prof. Dr., 7022 Leinfelden-Echterdingen**

DE 28 01 918 A 1

28 1918

PATENTANWÄLTE DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE
 DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER

8 MÜNCHEN 86, DEN
POSTFACH 860820 17. Jan. 1978
MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 98 39 21/22

Case: GI 505

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V.
Bunsenstraße 10, 3400 Göttingen

Verfahren und Verrichtung zur Herstellung dichter,
kugeliger Teilchen aus Metallen und Metallegierungen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung dichter, kugeliger Teilchen aus Metallen und Metallegierungen durch Aufschmelzen einer selbstverzehrenden Elektrode aus dem Metall oder der Metallegierung im Lichtbogen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die selbstverzehrende Elektrode in einer Flüssigkeit aufschmilzt und versprüht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man als Flüssigkeit Wasser, einen Kohlenwasserstoff oder ein flüssiges Inertgas, wie Helium oder Argon, verwendet.

- 2 -

909829/0424

ORIGINAL INSPECTED

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
man die selbstverzehrende Elektrode als Anode schaltet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
man als Gegenelektrode eine rotierende Elektrode verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
man eine selbstverzehrende Elektrode aus einem hochschmelzenden Metall oder einer hochschmelzenden Legierung verwendet.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
man die selbstverzehrende Elektrode in Form eines Drahtes verwendet.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
man durch Verwendung einer selbstverzehrenden Elektrode,
die aus mehreren Drähten aus verschiedenen Metallen oder Metallegierungen gebildet ist, dichte, kugelige Teilchen aus einer Legierung dieser Metalle bzw. Metallegierungen bildet.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
man eine selbstverzehrende Elektrode aus Niob, Molybdän, Ruthen, Rhodium, Palladium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium oder Iridium verwendet.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Gegenelektrode aus Kupfer, Graphit oder Wolfram einsetzt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Teilchengröße der gebildeten Metall- oder Legierungskugeln über den Durchmesser der drahtförmigen, selbstverzehrenden Elektrode und/oder die angewandte Stromstärke steuert.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Verringern des Elektrodendraht-Durchmessers und/oder Erhöhen der Stromstärke die Teilchengröße vermindert.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man durch Vibration der selbstverzehrenden Elektrode die Teilchengrößenverteilung der gebildeten Metallkugeln verringert.
13. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß den vorhergehenden Ansprüchen, gekennzeichnet durch einen sich nach unten konisch verengenden Flüssigkeitsbehälter (4), eine selbstverzehrende Anode (3), eine rotierende Kathode (6), eine Stromversorgung (12), einen Elektrodenmaterialspeicher (1), einen Rollenvorschub (10) mit Vorschubregelung (11), einen Schwingungsregler (2), ein Filtersystem (8), eine Pulverentnahmeeinrichtung (14), einen Flüssigkeitszulauf (13) und einen Flüssigkeitsablauf (9).

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung dichter, kugeliger Teilchen aus Metallen und Metallegierungen durch Aufschmelzen einer selbstverzehrenden Elektrode aus dem Metall oder der Metallegierung im Lichtbogen.

Für die Herstellung von Metallpulvern ist eine Reihe von Verfahren bekannt, bei denen die Metalle in eine vorzugsweise inerte Atmosphäre verdüst oder zerstäubt werden.

Die üblichen Verdüungsverfahren, wie sie beispielsweise für die Herstellung von Eisenpulvern verwendet werden, sind aufgrund von Schwierigkeiten bei den Materialien der erforderlichen Tiegel zur Herstellung von Pulvern aus hochschmelzenden Metallen und Legierungen nicht geeignet. Die meisten Pulver dieser hochschmelzenden Metalle werden daher durch Reduktion der Metalloxide oder der Metallchloride oder durch Zersetzung der Metallchloride hergestellt. Die in dieser Weise erzeugten Pulverteilchen sind sehr fein (bei einem Durchmesser von etwa 1 μm) und besitzen eine unregelmäßige Form.

Kugelige Teilchen aus hochschmelzenden Metallen können bisher nach dem Verfahren der "rotierenden Elektrode", der "vibrierenden Elektrode" oder durch Plasmasphärodisierung erzeugt werden. In allen Fällen wird das hochschmelzende Metall oder die hochschmelzende Metallegierung im Lichtbogen aufgeschmolzen und dann fein verteilt, was beim Verfahren der "rotierenden Elektrode" mit Hilfe einer sehr schnell gedrehten Elektrode erreicht wird. (Siehe N.J. Grant, "Specialty Methods of Powder Atomization" in J.J. Burke & V. Weiss "Powder Metallurgy for High-Per-

909829/0424

formance Applications", Syracuse University Press
1972).

5 In allen Fällen sind bei diesen vorbekannten Verfahren
sehr große Fallstrecken zur kontaktlosen Erstarrung der
Teilchen in schutzgasgefüllten Räumen notwendig. Dies
gilt insbesondere für Teilchen mit einem Teilchendurch-
messer von mehr als 250 μm . Die kleinstmögliche Teilchen-
größe, die bei diesen vorbekannten Verfahren erzielt
werden kann, liegt bei etwa 30 μm .

10 Die Aufgabe der Erfindung besteht nun darin, ein Verfahren
anzugeben, mit dem es gelingt, insbesondere hochschmelzende
Metalle und Metallegierungen ohne Beeinträchtigung ihrer
Reinheit in dichte, kugelige Teilchen gesteuerter Teilchen-
größe zu verformen und eine dafür geeignete, wesentlich
15 einfachere Vorrichtung bereitzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe dadurch gelöst
werden kann, daß man die zu kugeligen Teilchen zu verar-
beitenden Metalle bzw. Metallegierungen in einem Licht-
bogen aufschmilzt, der in einer Flüssigkeit ge-
20 zündet wird. Hierbei gelangen die Schmelztropfen aus dem
Lichtbogenbereich in die umgebende Flüssigkeit, wo
sie durch Dampfexplosionen in kleine Tröpfchen zerteilt
und durch die Flüssigkeit wesentlich schneller ab-
gekühlt werden als bei den herkömmlichen Verfahren, die
25 inerte Gasatmosphären oder Vakuum anwenden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Her-
stellung dichter, kugeligter Teilchen aus Metallen und
Metallegierungen durch Aufschmelzen einer selbstverzehren-
den Elektrode aus dem Metall oder der Metallegierung im
30 Lichtbogen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die

909829/0424

- 6 -

ORIGINAL INSPECTED

selbstverzehrende Elektrode in einer Flüssigkeit aufschmilzt und durch Dampfexplosion fein zerteilt.

Als Flüssigkeit verwendet man Wasser, einen Kohlenwasserstoff, wie Öl, oder ein flüssiges Inertgas, wie
5 Helium, Argon oder dergleichen, von welchen Flüssigkeiten Wasser besonders bevorzugt ist.

Bei der Durchführung des Verfahrens schaltet man die selbstverzehrende Elektrode aus dem zu kugeligen Teilchen zu verformenden Metall oder der zu kugeligen Teilchen zu verformenden Metallegierung vorzugsweise als Anode, wenngleich
10 man diese Elektrode auch als Kathode schalten oder auch unter Anwendung von Wechselstrom zur Ausbildung des Lichtbogens arbeiten kann. Als Gegenelektrode und vorzugsweise als Kathode verwendet man eine rotierende Elektrode, die
15 jedoch nicht dazu dient, das zu verformende Metall durch die Zentrifugalkraft zu verteilen, wie es bei dem herkömmlichen Verfahren mit der "rotierenden Elektrode" der Fall ist. Die Gegenelektrode und insbesondere die Kathode muß rotieren, damit ein Anschweißen der selbstverzehrenden Elektrode bzw.
20 eine Unterbrechnung des Lichtbogens durch einen Dauerkontakt zwischen Anode und Kathode verhindert wird.

Die selbstverzehrende Elektrode besteht aus dem oder den zu kugeligen Teilchen zu verformenden Metallen bzw. Metallegierungen. Bei diesen Metallen kann es sich um beliebige
25 Metalle oder Metallegierungen handeln. Das Verfahren ist jedoch besonders gut geeignet zur Behandlung von hochschmelzenden Metallen und Metallegierungen, für die es aufgrund der hohen Schmelztemperatur kein geeignetes Tiegelmaterial mehr gibt, so daß diese Metalle nicht mit Hilfe
30 der herkömmlichen Verfahren verdüst werden können.

- 7 -

Metalle dieser Art sind insbesondere Niob, Molybdän, Ruthen, Rhodium, Palladium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium und Iridium, die praktisch ausschließlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zu
5 reinen kugeligen Teilchen verformt werden können.

Die rotierende Gegenelektrode besteht beispielsweise aus Kupfer, Wolfram oder Graphit, insbesondere aus Graphit. Wenn die Gegenelektrode aus Kupfer besteht, muß sie sehr schnell rotiert werden, um die Bildung von
10 Kupferschmelztröpfchen zu verhindern.

Durch eine entsprechende Elektrodenkombination ist es möglich, auch in situ eine Legierung zu bewirken. Beispielsweise kann man eine selbstverzehrende Elektrode in Form von mehreren Drähten aus verschiedenen Metallen oder
15 Metallegierungen, die nach Art eines Drahtseils zu einer Elektrode zusammengewickelt sind, verwenden, was zur Folge hat, daß beim Verschmelzen im Lichtbogen eine Legierung aus den Bestandteilen der verschiedenen Drähte gebildet wird.

20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die Teilchengröße der gebildeten Metall- oder Legierungskugeln dadurch zu steuern, daß man den Durchmesser der drahtförmigen, selbstverzehrenden Elektrode und/oder die

- 8 -

909829/0424

angewandte Stromstärke steuert. So kann man durch Ver-
ringern des Durchmessers des Elektrodendrahts und/oder
durch Erhöhen der Stromstärke die Teilchengröße gezielt
in einem Bereich von 5 bis 1000 μm und vorzugsweise von
5 200 bis 500 μm verändern.

Bei der beanspruchten Verfahren ist es weiterhin möglich,
die Teilchengrößenverteilung der gebildeten kugeligen
Teilchen dadurch zu verändern, daß man die selbstver-
zehrende Elektrode in Schwingung versetzt. Das Prinzip
10 der Einwirkung der Vibration einer Düse auf die Teilchen-
größenverteilung der aus dieser Düse auftretenden Tröpfchen
ist bereits aus einer Veröffentlichung von F. Aldinger,
E. Linck und N. Claussen "A MELT-DROP TECHNIQUE FOR THE
PRODUCTION OF HIGH-PURITY METAL POWDER" in "Modern
15 Developments in Powder Metallurgy", herausgegeben 1976 von
der Metal Powder Industries Federation und dem American
Powder Metallurgy Institute, bekannt.

Gegenstand der Erfindung ist ferner eine Vorrichtung zur
Durchführung des beanspruchten Verfahrens, die gekenn-
20 zeichnet ist durch einen sich nach unten konisch verjüngenden
Flüssigkeitsbehälter, eine selbstverzehrende Anode, eine
rotierende Kathode, eine Stromversorgung, einen Elektroden-
materialspeicher, einen Rollenvorschub mit Vorschub-
regelung, einen Schwingungserreger, ein Filtersystem,
25 eine Pulverentnahmeeinrichtung, einen Flüssigkeitszulauf
und einen Flüssigkeitsablauf.

Im folgenden sei die Erfindung näher anhand der beige-
fügten Zeichnungen und der Beispiele erläutert. In der
Zeichnung zeigt die einzige

30 Figur : eine schematische Darstellung der
erfindungsgemäßen Vorrichtung.

909829/0424

Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, ist der Flüssigkeitsbehälter 4 mit einer Flüssigkeit, wie Wasser, Öl oder einem flüssigen Inertgas gefüllt. Im folgenden sei jedoch die Erfindung unter Verwendung von Wasser als Flüssigkeit erläutert.

Unterhalb der Wasseroberfläche wird zwischen der selbstverzehrenden Anode 3 und der sich drehenden Kathode 6 ein Lichtbogen 5 gezündet. Hierdurch wird Material von der selbstverzehrenden Anode 3 abgeschmolzen. Die gebildeten Schmelztropfen gelangen aus dem Lichtbogenbereich (einer Wasserstoff/Sauerstoff-Atmosphäre) ins Wasser, wo sie durch Dampfexplosionen in kleine Tröpfchen zerteilt werden. Diese Schmelztröpfchen nehmen in einer kurzzeitig um sie herum gebildeten Dampfhülle als Folge der Oberflächenspannung eine kugelige Form an. Die Dampfhülle bewirkt zunächst, daß die Teilchen an die Oberfläche aufsteigen und erst dann wieder absinken, wenn die Dampfhülle sehr klein geworden oder vollständig verschwunden ist. In Folge der durch die Explosionen im Wasser erzeugten Turbulenzen wird die Dampfhülle ständig aufgerissen, so daß eine sehr rasche Abkühlung stattfindet. Die Abkühlungsgeschwindigkeiten sind dabei extrem hoch (bis zu 10^5 °C pro Sekunde), so daß die Gasaufnahme und die Oxidbildung an der Oberfläche gebildeten kugeligen Metallteilchen äußerst gering ist. Die erzeugten kugeligen Teilchen besitzen Durchmesser im Bereich von 5 bis 1 000 µm.

Da die selbstverzehrende Anode 3 ständig verbraucht wird, wird von dem Elektrodenmaterialspeicher 1 kontinuierlich über den Rollenvorschub 10, der von der Vorschubregelung 11 gesteuert wird, frisches drahtförmiges Elektrodenmaterial in Richtung auf den Lichtbogen hin zubewegt. Die Vorschubgeschwindigkeit wird dabei mit Geschwindigkeit des Abschmelzens des Materials in Einklang gebracht. Zur

Erzeugung von kugeligen Metallteilchen mit einer engen Teilchengrößenverteilung ist ein Schwingungserreger 2 vorgesehen, der die selbstverzehrende Anode 3 in Vibration versetzt. Die abgekühlten kugeligen Metallteilchen 7 sinken dann in dem Flüssigkeitsbehälter 4 nach unten, wo sie in dem Filtersystem 8 von dem Wasser getrennt werden. Der Flüssigkeitsbehälter 4 wird vorzugsweise kontinuierlich über die Leitung 13 mit frischen, vorzugsweise entionisiertem Wasser versorgt, während über die Leitung 9 Wasser mit gleicher Geschwindigkeit abgezogen wird, um die Abtrennwirkung des Filtersystems 8 zu begünstigen. Das gebildete kugelige Metallpulver wird dann über die Pulverentnahmeeinrichtung 14 entnommen. Über die Stromversorgung 12 wird mit Hilfe geeigneter Kontakteinrichtungen vorzugsweise ein Gleichstrom an die Elektroden angelegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt gegenüber den herkömmlichen Verfahren zur Herstellung kugelig Pulver aus hochschmelzenden Metallen folgende Vorteile:

- a) Infolge der kurzen Abkühlungszeiten können die Abmessungen der Anlage erheblich kleiner ausgeführt werden als bei vergleichbaren Anlagen, die mit Schutzgas oder im Vakuum betrieben werden.
- b) Die extrem kurzen Abkühlungsgeschwindigkeiten garantieren eine hohe Reinheit.
- c) Mit dem Verfahren lassen sich kugelige Teilchen bis herunter zu einem Durchmesser von etwa 1 μ m herstellen.
- d) Durch entsprechende Elektrodenkombination ist eine Vorlegierung des Metallpulvers möglich.
- e) Durch die Verwendung von Drahtelektroden kann das Verfahren kontinuierlich betrieben werden, was einen erheblichen Vorteil gegenüber dem Verfahren mit rotierender Elektrode darstellt.

909829/0424

- f) Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten kugeligen Teilchen sind dicht und zeigen nicht die Hohlkugelbildung mit Gaseinschlüssen, die für die Produkte der Verdüungsverfahren charakteristisch sind.
- 5 g) Der Energieverbrauch ist insbesondere bei der Herstellung von Wolframpulver geringer als beim Verfahren mit rotierender Elektrode oder beim Plasmaverdüsen.
- 10 h) Durch die Verwendung von Wasser als Umgebungsmedium wird das Verfahren im Vergleich zu den Schutzgasverfahren in Konstruktion und Betrieb billiger.

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

15 Man verwendet die in der Zeichnung schematisch dargestellte Vorrichtung, deren Flüssigkeitsbehälter 4 einen Durchmesser im zylindrischen Abschnitt von 300 mm aufweist, während die Höhe des zylindrischen Abschnitts 200 mm und die Höhe des konischen Abschnitts 100 mm betragen.

20 Man verwendet einen Molybdändraht mit einem Durchmesser von 2,5 mm und arbeitet bei einer Stromstärke von 200 A und einer Spannung von 30 V. Man erhält Kügelchen mit einem Teilchendurchmesser im Bereich von 5 bis 500 μm . Die Hauptmenge des Materials besitzt dabei eine Teilchengröße zwischen 200 und 315 μm .

909829/0424

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 2

Unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung verwendet man als selbstverzehrende Elektrode einen Wolframdraht mit einem Durchmesser von 1,0 mm. Bei einer Stromstärke von 100 A und einer Spannung von 30 V erhält man kugelige Wolframteilchen mit einer Teilchengröße von 5 bis 800 μm , wobei die Hauptmenge der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 350 bis 500 μm aufweist.

Beispiel 3

Man betreibt die in Beispiel 1 beschriebene Vorrichtung unter Verwendung eines Wolframdrahts mit einem Durchmesser von 1,0 mm als selbstverzehrende Anode. Man arbeitet bei einer Stromstärke von 150 A und einer Spannung von 30 V. Die gebildeten kugeligen Wolframteilchen besitzen eine Teilchengröße im Bereich von 5 bis 600 μm , wobei die Hauptmenge der Teilchen einen Durchmesser im Bereich von 200 bis 315 μm aufweist.

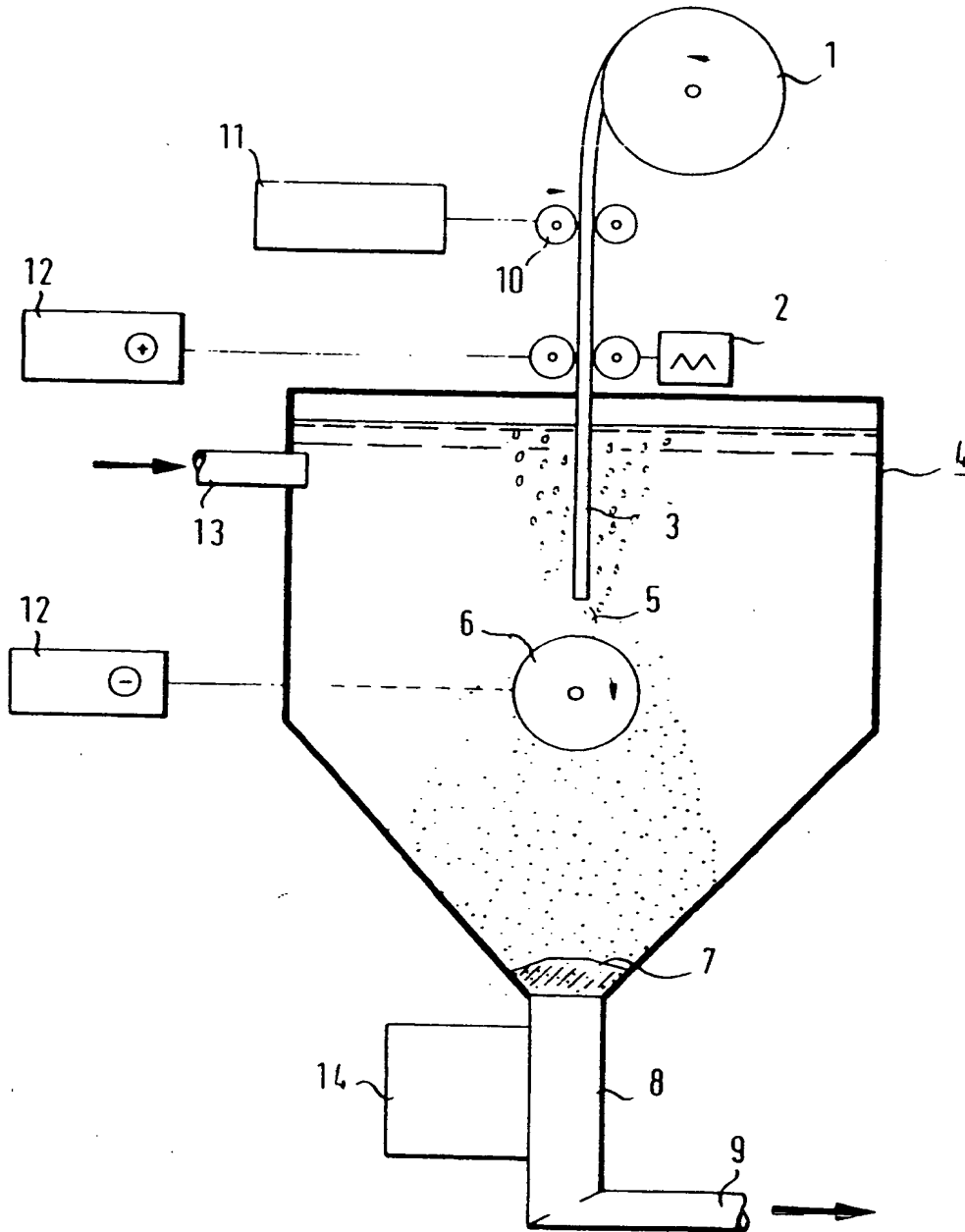
909829/0424

ORIGINAL INSPECTED

Nummer: 28 01 918
 Int. Cl.²: B 22 F 9/00
 Anmeldetag: 17. Januar 1978
 Offenlegungstag: 19. Juli 1979

28 01 918

- 13 -



909829/0424

ORIGINAL INSPECTED

MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.